



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003345016 A**(43) Date of publication of application: **03.12.03**

(51) Int. Cl.

G03F 7/039
C08K 5/00
C08L101/06
G03F 7/00
G03F 7/004

(21) Application number: **2002149163**(22) Date of filing: **23.05.02**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

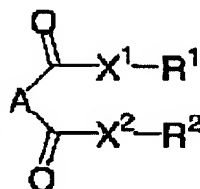
(72) Inventor: **NAKAMURA IPPEI**
KAWACHI IKUO
SERIKAWA TAKESHI
TSUCHIYA MITSUMASA

(54) RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition useful in the recording layer of a positive planographic printing plate precursor and excellent in film forming property and film strength.

SOLUTION: The resin composition comprises a high molecular compound including a monomer unit represented by formula (1) and an IR absorbent and varies solubility in an alkaline aqueous solution upon irradiation with IR, wherein A is a divalent organic group having a polymerizable double bond; X¹ and X² are each independently -O- or -NR³-; R¹ is alkyl when X¹ is -O- and R¹ is H, alkyl or aryl when X¹ is -NR³-; R² is alkyl when X² is -O- and R² is H, alkyl or aryl when X² is -NR³-; and R³ is H or alkyl.



一般式 (1)

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-345016

(P2003-345016A)

(43) 公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

G 0 3 F 7/039

G 0 3 F 7/039

2 H 0 2 5

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

2 H 0 9 6

C 0 8 L 101/06

C 0 8 L 101/06

4 J 0 0 2

G 0 3 F 7/00

5 0 3

G 0 3 F 7/00

5 0 3

7/004

5 0 5

7/004

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号

特願2002-149163(P2002-149163)

(22) 出願日

平成14年5月23日(2002.5.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 一平

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 河内 幾生

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

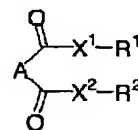
(57) 【要約】

【課題】 ポジ型平版印刷版原版における記録層に有用な、皮膜形成性及び皮膜強度に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるモノマー単位を含む高分子化合物と、赤外線吸収剤と、を含有し、赤外線の照射によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする樹脂組成物である。一般式

(1) 中、Aは重合性二重結合を有する2価の有機基を表す。X¹及びX²は、各々独立に、-O-又は-NR³-を表す。R¹は、X¹が-O-の場合は、アルキル基を表し、X¹が-NR³-の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R²は、X²が-O-の場合は、アルキル基を表し、X²が-NR³-の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R³は、水素原子又はアルキル基を表す。

【化1】

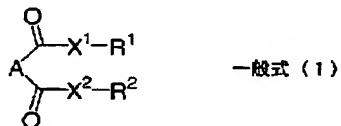


一般式(1)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるモノマー単位を含む高分子化合物と、赤外線吸収剤と、を含有し、赤外線の照射によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする樹脂組成物。

【化 1】



(一般式 (1) 中、A は重合性二重結合を有する 2 価の有機基を表す。X¹ 及び X² は、各々独立に、—O—又は—NR³—を表す。R¹ は、X¹ が—O—の場合は、アルキル基を表し、X¹ が—NR³—の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R² は、X² が—O—の場合は、アルキル基を表し、X² が—NR³—の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R³ は、水素原子又はアルキル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は樹脂組成物に関し、より詳細には、コンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版の記録層に好適に用いる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】 赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する IR 染料等とを必須成分とし、IR 染料等が、未露光部 (画像部) では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部 (非画像部) では、発生した熱により IR 染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

【0004】 ポジ型平版印刷版材料におけるアルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂としては、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有する高分子化合物が好適に用いられる。しかしながら、ノボラック樹脂等を用いたポジ型平版印刷版原版の記録層においては、皮膜形成性及び皮膜強度の点で不十分な場合があり改善が望まれていた。

【0005】 皮膜強度を向上することを目的に、特開平

10-282643 号公報には、光熱変換物質及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物に、更にポリアクリル酸を併用した例が示されているが、感光層の更なる高感度化を考慮すると、皮膜強度の更なる改善が望まれる。また、特開 2001-324808 公報には、光熱変換物質及びノボラック樹脂を含有するポジ型感光性組成物に、更にメタクリル酸メチルー (メタ) アクリル酸共重合体を併用した例も示されているが、感度を維持しつつ皮膜強度を向上する点で未だ不十分なレベルである。

【0006】

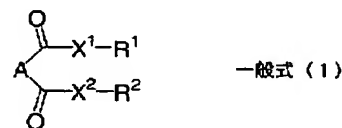
【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、ポジ型平版印刷版原版における記録層に有用な、皮膜形成性及び皮膜強度に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定のモノマー単位を含む高分子化合物を含有する樹脂組成物により、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに到った。即ち、本発明の樹脂組成物は、下記一般式 (1) で示されるモノマー単位を含む高分子化合物 (以下、適宜「特定の高分子化合物」と称する。) と、赤外線吸収剤と、を含有し、赤外線の照射によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする。

【0008】

【化 2】



【0009】 一般式 (1) 中、A は重合性二重結合を有する 2 価の有機基を表す。X¹ 及び X² は、各々独立に、—O—又は—NR³—を表す。R¹ は、X¹ が—O—の場合は、アルキル基を表し、X¹ が—NR³—の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R² は、X² が—O—の場合は、アルキル基を表し、X² が—NR³—の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R³ は、水素原子又はアルキル基を表す。

【0010】 本発明の作用機構は明確ではないが、以下のように推測される。即ち、本発明の樹脂組成物に含まれる特定の高分子化合物は、柔軟性を有する高分子化合物であり、かかる高分子化合物をノボラック樹脂等を含むポジ型平版印刷版原版の記録層に用いた場合、皮膜形成性及び皮膜強度に優れた記録層を形成することができ、これにより記録層のアルカリ現像液に対する耐性が著しく向上する。また、このような記録層を有するポジ型平版印刷版は、現像ラチチュード、耐刷性、及び網点再現性に著しく優れたものとなる。これは、ノボラック

樹脂中のアルカリ溶解チャンネル（クラック等）を、特定の高分子化合物が封止することに起因するためと考えられる。また、特定の高分子化合物は、柔軟な疎水性基が密集する構造を有しており、このことも特定の高分子化合物における柔軟性向上に寄与しているものと考えられる。

【0011】

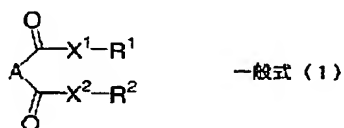
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】【樹脂組成物】本発明の樹脂組成物は、下記一般式（1）で示されるモノマー単位を含む高分子化合物（特定の高分子化合物）と、赤外線吸収剤と、を含有し、赤外線の照射によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化することを特徴とする。また、本発明の樹脂組成物は、ポジ型平版印刷版原版の記録層に適用することが好ましい。以下、本発明の樹脂組成物を構成する成分について順次説明する。

【0013】【特定の高分子化合物】本発明における特徴的な成分である特定の高分子化合物は、下記一般式（1）で示されるモノマー単位を含む高分子化合物である。

【0014】

【化3】

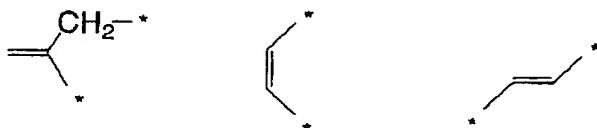


一般式（1）中、Aは重合性二重結合を有する2価の有機基を表す。X1及びX2は、各々独立に、－O－又は－NR3－を表す。R1は、X1が－O－の場合は、アルキル基を表し、X1が－NR3－の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R2は、X2が－O－の場合は、アルキル基を表し、X2が－NR3－の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R3は、水素原子又はアルキル基を表す。

【0015】以下、一般式（1）について詳細に説明する。一般式（1）中、Aは重合性二重結合を有する2価の有機基を表すが、付加重合反応により高分子化合物を形成可能な2価の有機基であれば限定されるものではない。但し、重合性、入手性等の観点からは、Aの少なくとも一方の末端は、重合性二重結合であることが好ましい。特に好ましいAとしては、以下の構造を有するものが挙げられる。

【0016】

【化4】



【0017】X1及びX2は、各々独立に、－O－又は－

NR3－を表すが、入手性等の観点からは、少なくとも一方が－O－であることが好ましく、いずれもが－O－であることがより好ましい。R3は水素原子又はアルキル基を表し、R3で表されるアルキル基としては、炭素数1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、2～8であることが特に好ましい。また、R3で表されるアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0018】R1は、X1が－O－の場合は、アルキル基を表し、X1が－NR3－の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R2は、X2が－O－の場合は、アルキル基を表し、X2が－NR3－の場合は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。また、同一の窒素原子上のR1とR3及び／又はR2とR3は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0019】R1及びR2で表されるアルキル基は、直鎖、分岐鎖及び環状アルキル基のいずれであってもよく、炭素数1～20であることが好ましく、親疎水性、溶剤への溶解性等の観点からは、炭素数1～8であることがより好ましく、炭素数2～6であることが特に好ましい。

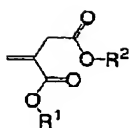
【0020】R1及びR2で表されるアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0021】R1及びR2で表されるアリール基は、各々独立に、置換基を有していてもよく、該置換基としては上記アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0022】一般式（1）で表されるモノマー単位の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

【0023】

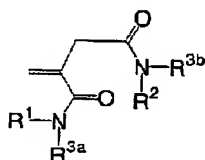
【化5】



R ¹	R ²
-CH ₃	-CH ₃
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
-CH ₃	-C ₂ H ₅
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
-CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅
-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃
-CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
-CH ₂ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH
-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl
-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N
-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃	-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃
-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph

【0024】

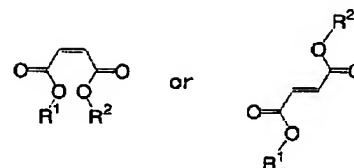
【化6】



R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
-H	-H	-H	-H
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
-H	-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃	-H	-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃
-H	-CH ₂ Ph	-H	-CH ₂ Ph
-H		-H	
-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	

【0025】

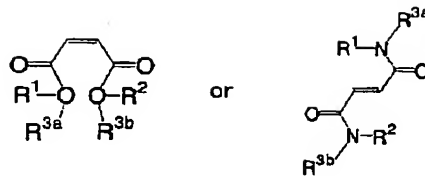
【化7】



R ¹	R ²
-CH ₃	-CH ₃
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
-CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ C ₂ H ₅
-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
	

【0026】

【化8】



R ¹	R ²	R ^{3a}	R ^{3b}
-H	-CH ₃	-H	-CH ₃
-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
-H	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
-H	-CH ₂ Ph	-H	-CH ₂ Ph
-H	-CH ₂ CH ₂ OH	-H	-CH ₂ CH ₂ OH
-H	-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃	-H	-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃

【0027】これらのモノマー単位は単独で用いても、複数種を併用して共重合体を形成してもよい。さらに、前記一般式(1)で示されるモノマー単位以外の共重合成成分を共重合させることにより、その他の諸物性を改善又は修飾することができる。そのような諸物性としては、例えば、アルカリ現像性、耐薬品性、耐刷性、感度等が含まれる。前記一般式(1)で表されるモノマー単位以外で共重合成成分として好ましいものとしては、以下の(m1)～(m12)に挙げるモノマーを挙げることができる。

【0028】(m1)例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(m5)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピ

ルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0029】(m6)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7)スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11)N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸や、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類と環状酸無水物の縮合物等のカルボキシル基含有モノマー。

【0030】これら共重合成成分のうち、アルカリ現像での現像性を確保するためには、カルボキシル基含有モノマー(m12)を用いることが好ましく、皮膜性を向上するためには、アルキルアクリレート(m2)及びアルキルメタクリレート(m3)を用いることが好ましい。

【0031】一般式(1)で表されるモノマー単位を含む高分子化合物が共重合体の場合、一般式(1)で表されるモノマー単位が共重合体中に5モル%以上含まれているものが好ましく、10モル%以上含まれているものがより好ましい。一般式(1)で表されるモノマー単位

を含む高分子化合物の重量平均分子量としては、5,000~200,000が好ましく、10,000~100,000が更に好ましく、20,000~60,000が特に好ましい。分子量が少なすぎると十分な塗膜が得られず、大きすぎると現像性が劣る傾向がある。

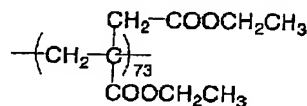
【0032】また、本発明の樹脂組成物を平版印刷版原版の感光層（記録層）に用いる場合には、その感光層全固形分中、1質量%~50質量%であることが好ましく、5質量%~20質量%であることが更に好ましい。1質量%未満であると、現像ラチチュードが狭くなる場合があり、また50質量%を超えると、バーニング時の耐刷性が低くなる傾向があるため好ましくない。

【0033】一般式（1）表されるモノマー単位を含む高分子化合物は、公知のラジカル重合開始剤を用いて、従来知られているグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等の方法を用いて合成することができる。

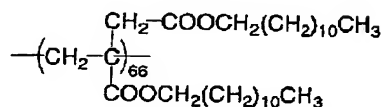
【0034】一般式（1）で表されるモノマー単位を含む高分子化合物のうち、本発明に好適に用いられるもの（AP-1~AP-14）を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

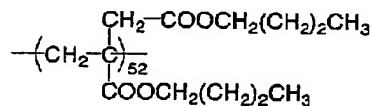
【化9】



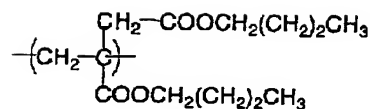
AP-4(Mw 28,000)



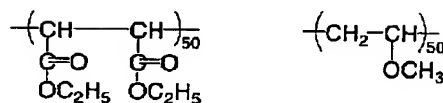
AP-5(Mw 52,000)



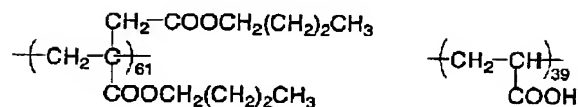
AP-6(Mw 44,000)



AP-1(Mw 36,000)



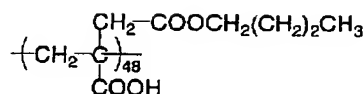
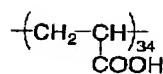
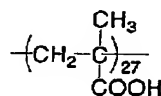
AP-2(Mw 90,000)



AP-3(Mw 44,000)

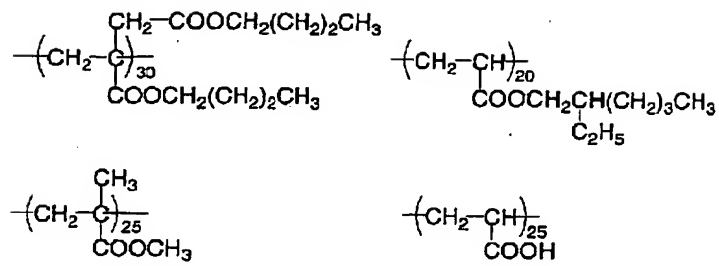
【0036】

【化10】

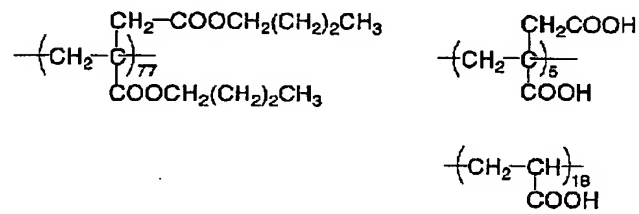


【化11】

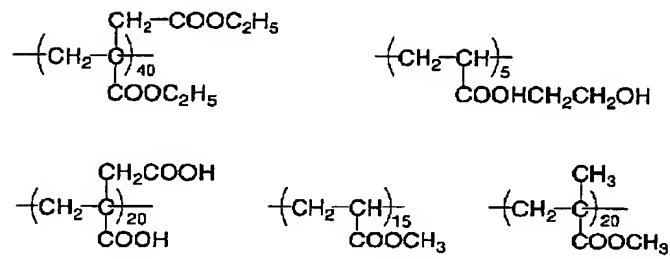
【0037】



AP-7 (Mw 44,000)



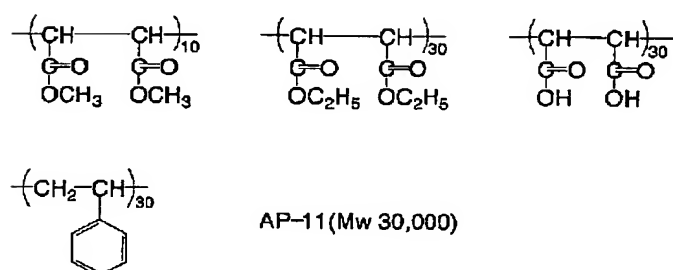
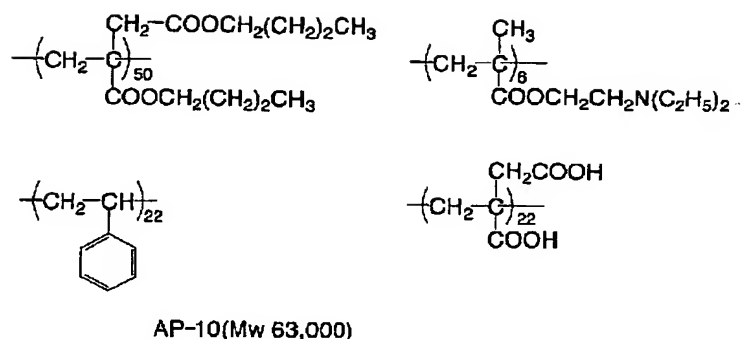
AP-8 (Mw 38,000)



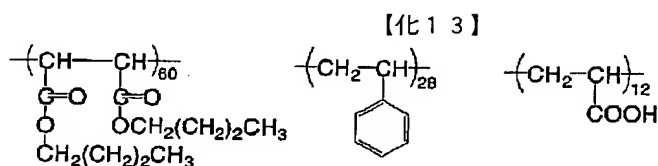
AP-9 (Mw 46,000)

【0038】

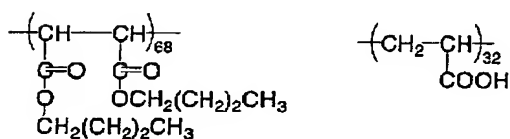
【化12】



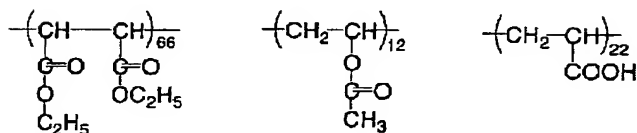
【0039】



AP-12 (Mw 53,000)



AP-13 (Mw 31,000)



AP-14 (Mw 50,000)

【0040】〔赤外線吸収剤〕本発明における赤外線吸収剤について説明する。本発明に用いられる赤外線吸収剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から、波長760nm～1200nm

に吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料が好ましく挙げられる。

【0041】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染

料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0042】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号の各公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号の各公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434,875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0043】また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の各公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

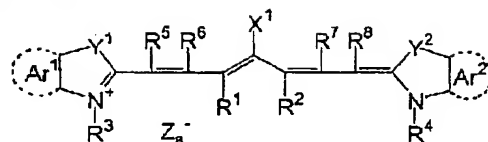
【0044】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(1)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0045】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の樹脂組成物中に使用した場合、アルカリ可溶性樹脂との高い相互作用を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0046】

【化14】

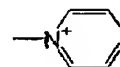
一般式(a)



【0047】一般式(a)中、X1は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、X2は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L1は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

【0048】

【化15】

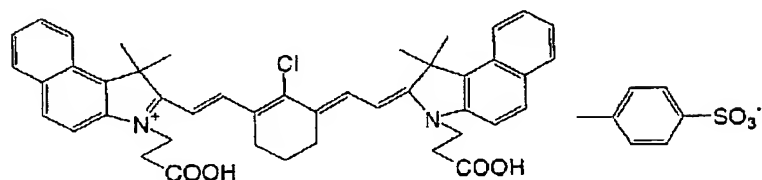
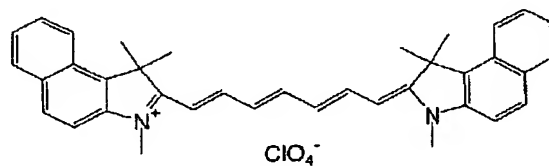
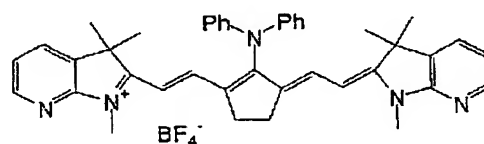
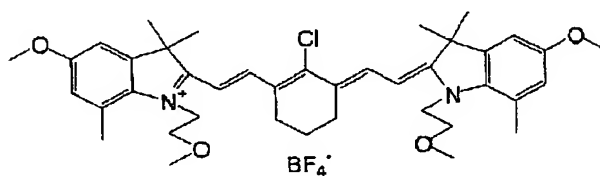
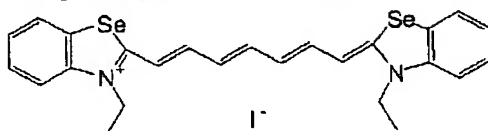


【0049】R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R1及びR2は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R1とR2とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0050】Ar1、Ar2は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y1、Y2は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R3、R4は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R5、R6、R7及びR8は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za-は、対アニオンを示す。ただし、R1～R8のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Za-は必要ない。好ましいZa-は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

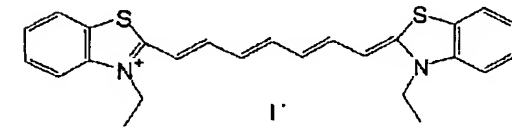
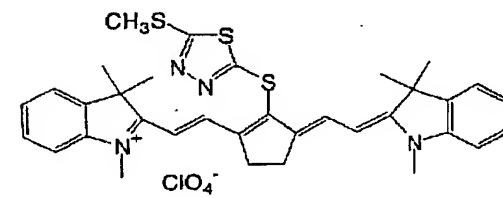
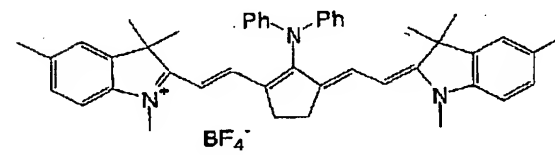
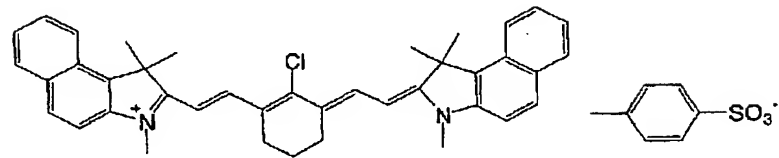
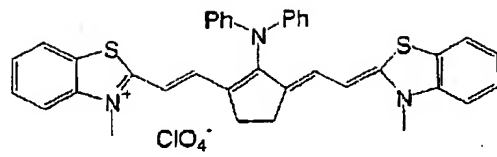
【0051】本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-1339

69公報の段落番号[0017]～[0019]、特開
 2002-40638公報の段落番号[0012]～
 [0038]、特願2002-23360公報の段落番
 号[0012]～[0023]に記載されたものを挙げ
 ることができる。
 【0052】
 【化16】



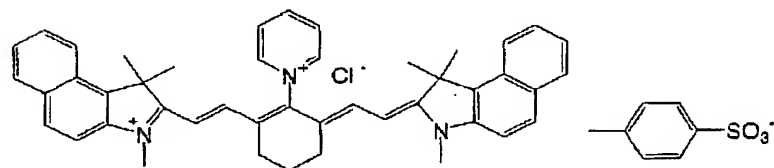
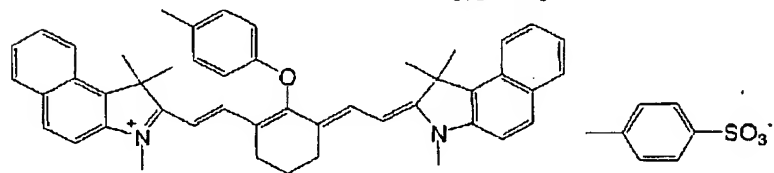
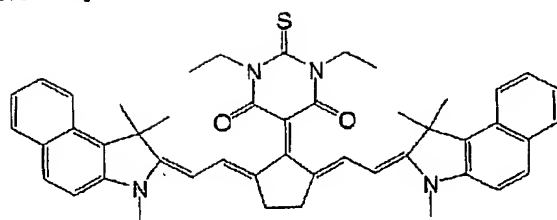
【0053】

【化17】

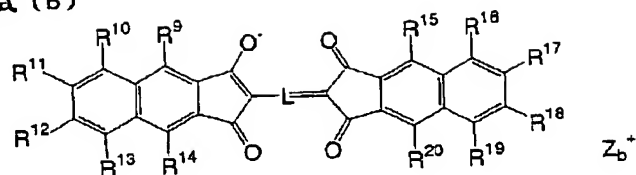


【0054】

【化18】

【0055】
【化19】【0056】
【化20】

一般式 (b)



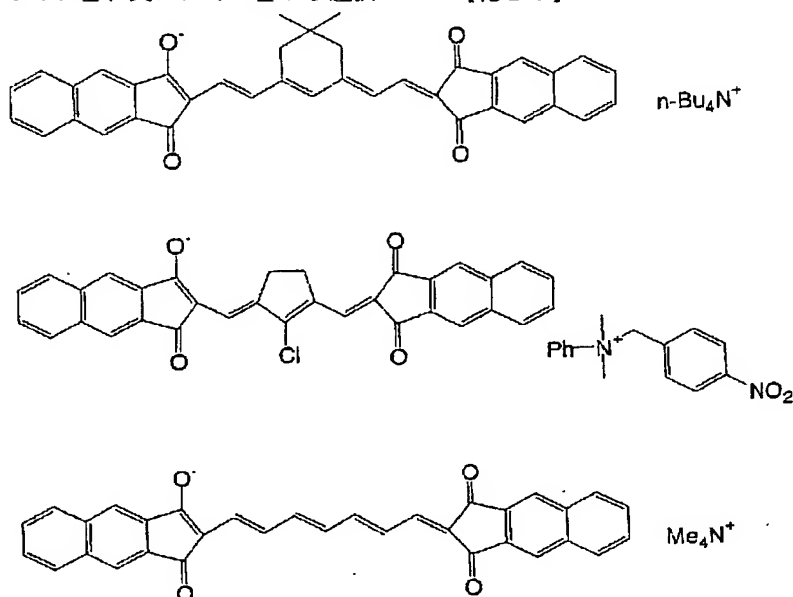
【0057】一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Zb⁺ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Na⁺, K⁺, Li⁺) などが挙げられる。R⁹~R¹⁴ 及び R¹⁵~R²⁰ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択

される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R⁹~R¹⁴ 及び R¹⁵~R²⁰ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0058】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0059】

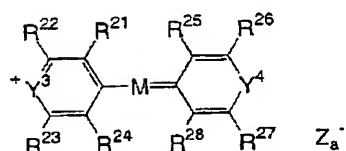
【化 2 1】



【0060】

【化 2 2】

一般式 (c)



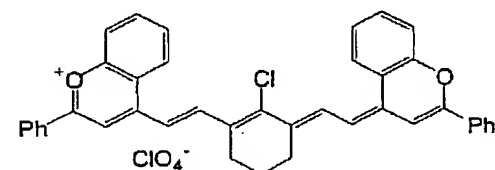
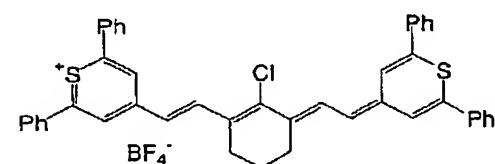
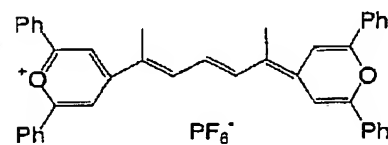
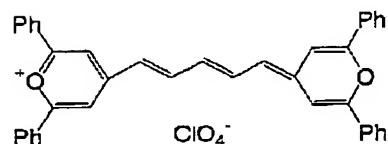
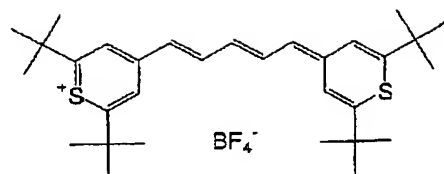
【0061】一般式 (c) 中、Y³ 及び Y⁴ は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。M は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。R²¹~R²⁴ 及び R²⁵~R²⁸ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 Z

a⁻ は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における Z a⁻ と同義である。

【0062】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0063】

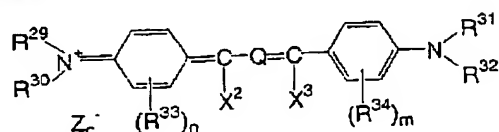
【化 2 3】



【0064】

【化24】

一般式(d)



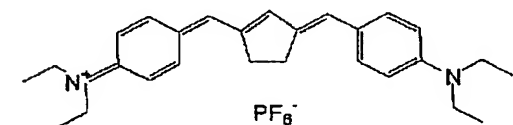
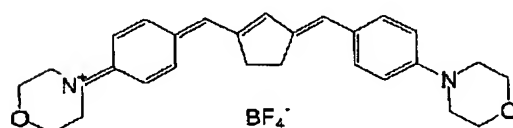
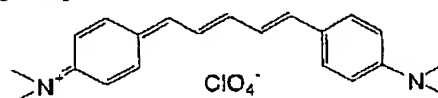
【0065】一般式(d)中、R²⁹ないしR³¹は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。R³³及びR³⁴は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。n及びmは各々独立に0ないし4の整数を示す。R²⁹とR³⁰、又はR³¹とR³²はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またR²⁹及び／又はR³⁰はR³³と、またR³¹及び／又はR³²はR³⁴と結合して環を形成してもよく、さらに、R³³或いはR³⁴が複数存在する場合に、R³³同士あるいはR³⁴同士は互いに結合して環を形成してもよい。X²及びX³は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、X²及びX³の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。Qは置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を

形成してもよい。Zc-は対アニオンを示し、前記一般式(a)におけるZa-と同義である。

【0066】本発明において、好適に用いることのできる一般式(d)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0067】

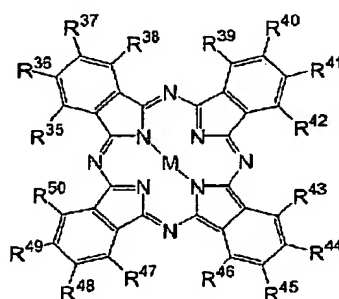
【化25】



【0068】

【化26】

一般式(e)



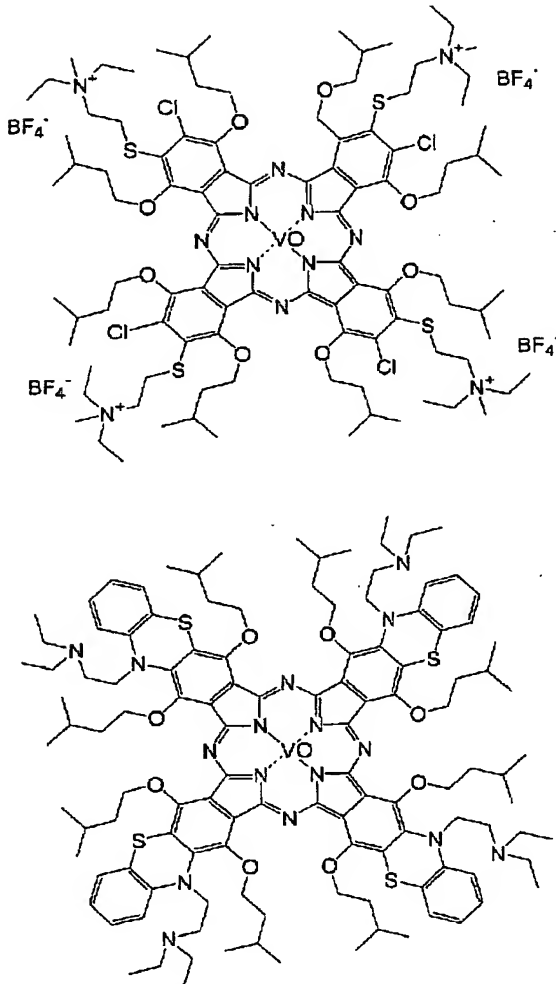
【0069】一般式(e)中、R³⁵～R⁵⁰はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0070】本発明において、好適に用いることのでき

る一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げるができる。

【0071】

【化27】



【0072】本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

【0073】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0074】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0075】顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0076】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0077】これらの顔料もしくは染料は、記録層を構成する全固形分に対し 0.01 ~ 50 質量%、好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、染料の場合特に好ましくは 0.5 ~ 10 質量%、顔料の場合特に好ましくは 0.1 ~ 10 質量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が 0.01 質量%未満であると感度が低くなる傾向があり、また 50 質量%を越えて配合すると、配合量の増加にしたがって感光層の均一性や、記録層の耐久性に好ましくない影響を与えるおそれが出てくる。

【0078】既述のごとく、本発明の樹脂組成物は、ボジ型平版印刷版原版の記録層に適用することが好ましく、この場合、本発明の樹脂組成物は、以下に挙げられる各成分を更に含むことが好ましい。

【0079】[アルカリ可溶性樹脂]本発明に用いうるアルカリ可溶性樹脂としては、高分子中の主鎖及び/又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。中でも、下記(1)~(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖及び/又は側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0080】

(1) フェノール基($-\text{Ar}-\text{OH}$)

(2) スルホンアミド基($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$)

(3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。) $[-SO_2NHCOR, -SO_2NH SO_2R, -CONH SO_2R]$

(4) カルボン酸基 $(-CO_2H)$

(5) スルホン酸基 $(-SO_3H)$

(6) リン酸基 $(-OPO_3H_2)$

【0081】上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0082】上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基及び(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1)フェノール基又は(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から好ましく、(1)フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂が最も好ましい。

【0083】上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

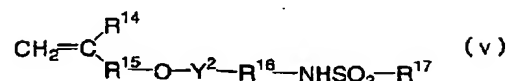
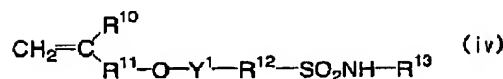
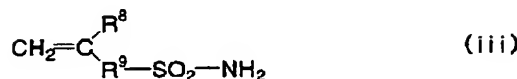
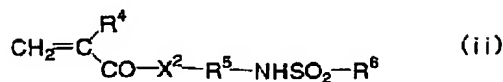
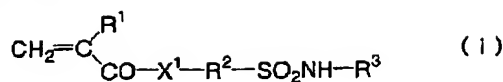
(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール (m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい) とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、及びピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることでもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0084】フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシシスチレン等が挙げられる。

【0085】(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基又は置換スルホンイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(i)～一般式(v)で表される化合物が挙げられる。

【0086】

【化28】



【0087】式中、X¹、X²は、それぞれ独立に一O-又は-NR⁷を表す。R¹、R⁴は、それぞれ独立に水素原子又は-CH₃を表す。R²、R⁵、R⁹、R¹²、及び、R¹⁶は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R³、R⁷、及び、R¹³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基又はアラルキル基を表す。また、R⁶、R¹⁷は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリーレン基、アラルキル基を表す。R⁸、R¹⁰、R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子又は-CH₃を表す。R¹¹、R¹⁵は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹、Y²は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。

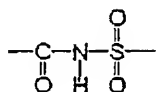
【0088】一般式(i)～一般式(v)で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷版原版では、特に、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0089】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可

能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0090】

【化29】



【0091】具体的には、N-(p-トールエンシルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トールエンシルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0092】(4)カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5)スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6)リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0093】上記のようなアルカリ可溶性樹脂を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、又は異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0094】前記共重合体は、共重合させる(1)～

(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【0095】本発明において、化合物を共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、前記一般式(1)で表されるモノマー単位との共重合成分として例示した(m1)～(m12)のモノマーを同様に挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0096】アルカリ可溶性樹脂としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-／p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール(m-、p-、又はm-／p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0097】また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、特開2000-241972公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ可溶性樹脂等が挙げられる。

【0098】本発明においては、これらのフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、樹脂組成物としての皮膜特性等の観点から、フェノール類としてのフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、m-クレゾール：p-クレゾール：2,5-キシレノール：3,5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合が、モル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾール：の混合割合がモル比で0～100：1～70：1～60の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0099】アルカリ可溶性樹脂は、その重量平均分子量が500以上であることが画像形成性の点で好ましく、1,000～700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750～650,000であることがより好ましい。分散度(重量平均分子量／数平均分子量)は1.1～10であることが好ましい。

【0100】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その合計の含有量が、記録層全固形分中、30～99質量%が好ましく、40～95質量%がより好ましい。含有量が30質量%未満である場合には、耐久性が悪化する傾向にあり、また、99質量%を超える場合には、感度、画像形成性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0101】〔その他の成分〕本発明の樹脂化合物を用いて、ポジ型記録層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ま

しい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0102】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第5,041,358号、同4,491,628号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同5,041,358号、同4,491,628号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0103】オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報に記載のものがあげられる。

【0104】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- α -トリエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-

-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げる事ができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0105】好適なキノンジアジド類としては、 α -キノンジアジド化合物を挙げる事ができる。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いる事ができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号明細書及び同第3,188,210号明細書に記載されているベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

(1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号明細書及び同第3,188,210号明細書に記載されているベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0106】さらに、ナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ- (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号などの各公報、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,

323号、同第3、573、917号、同第3、674、495号、同第3、785、825号、英国特許第1、227、602号、同第1、251、345号、同第1、267、005号、同第1、329、888号、同第1、330、932号、ドイツ特許第854、890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0107】 α -キノンジアジド化合物の添加量としては、好ましくは記録層の全固形分に対し、0～10質量%、更に好ましくは0～5質量%、特に好ましくは0～2質量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0108】 α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは0～5質量%、更に好ましくは0～2質量%、特に好ましくは0.1～1.5質量%である。本発明の添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0109】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4、115、128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3、6-エンドオキシ Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、*p*-ニトロフェノール、*p*-エトキシフェノール、2、4、4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4、4'、4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4、4'、3"、4"-テトラヒドロキシ-3、5、3'、5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、*p*-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、*p*-トルイル酸、3、4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、*n*-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.1～10質量%である。

【0110】また、記録層には現像条件に対する処理の

安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N、N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤が、記録層全固形分中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0111】本発明の樹脂組成物が用いられる記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げる事が出来る。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げる事が出来る。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0112】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オ

イルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C1145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、記録層全固形分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で記録層中に添加することができる。

【0113】更に本発明の樹脂組成物が用いられる記録層中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0114】また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには、特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物、及び、本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物などを目的に応じて適宜添加することができる。

【0115】〔平版印刷版原版〕本発明の樹脂組成物は、平版印刷版原版的記録層として好適に使用することができる。かかる平版印刷版原版は、本発明の樹脂組成物を含む記録層塗布液や、保護層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより平版印刷版原版的を製造することができる。ここで使用する溶媒とし、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についてい

ば一般的に0.5～5.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるとつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明における感光性層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0116】〔樹脂中間層〕平版印刷版原版には、必要に応じて、記録層と支持体の間に樹脂中間層を設けることができる。この樹脂中間層を設けることで、露光によりアルカリ現像液への溶解性が向上する赤外線感応層である記録層が、露光面或いはその近傍に設けらることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応層との間に高分子からなる樹脂中間層が存在し、断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く画像形成に使用されることからの高感度化も図れるという利点を有する。また、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である記録層自体が樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された記録層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この樹脂中間層は有用であると考えられる。

【0117】〔支持体〕平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、必要な強度、可撓性などの物性を満たすものであれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0118】支持体としては、ポリエステルフィルム又

はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材であるアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0119】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0120】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐性が不充分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本

発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号の各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号の各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0121】本発明の樹脂組成物が適用される平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0122】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20質量%、好ましくは0.05~5質量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもでき

る。有機下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が 2 mg/m^2 よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 200 mg/m^2 より大きくても同様である。

【0123】上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0124】本発明の樹脂組成物が適用される平版印刷版の現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0125】更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に

有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0126】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0127】本発明が適用される平版印刷版原版において、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0128】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力平版印刷版としたい場合には、所望によりバーニング処理が施される。特に、本発明の樹脂組成物を用いた平版印刷版においては、汎用のバーニング処理を行なうことで、耐刷性が著しく向上する。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0129】整面液の塗布量は一般に0.03～0.8

g/m² (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: 「BP-1300」) など高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0130】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0131】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0132】(支持体の作製) 厚さ0.3mmのJ1S-A-1050アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせて処理することで支持体A、B、C、及びDを作製した。

【0133】(a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤 (ケイ砂) と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は8μm、最大粒径は50μmであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシはφ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ (φ200mm) の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0134】(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に温度70℃のNaOH水溶液 (濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%) をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を6g/m²溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0135】(c) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液 (アルミニウムイオンを0.5質量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0136】(d) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/リットル水溶液 (アルミニウムイオンを5g/リットル)、温度50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0137】(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0138】(f) デスマット処理

温度30℃の硫酸濃度15質量%水溶液 (アルミニウムイオンを4.5質量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0139】(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5g/リットル水溶液 (アルミニウムイオンを5g/リットル含む。) 、温度35℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で25A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50C/dm²であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0140】(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.10g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットの

エッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0141】(i) デスマット処理

温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0142】(j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度170g/リットル（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度は43℃であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。電流密度はともに約30A/dm²であった。最終的な酸化皮膜量は2.7g/m²であった。

【0143】<支持体A>上記(a)～(j)の各工程を順に行い、(e)工程におけるエッチング量は3.5g/m²となるようにして支持体Aを作製した。

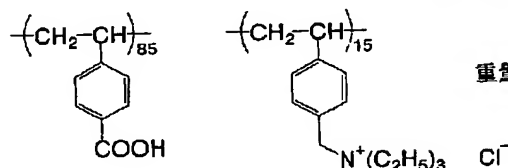
【0144】<支持体B>上記工程のうち(g)(h)(i)の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体Bを作製した。

【0145】<支持体C>上記工程のうち(a)及び

<下塗り液組成>

・下記高分子化合物	0.3g
・メタノール	100g
・水	1.0g

【0151】



重量平均分子量 26000

【化30】

【0152】(実施例1～10、比較例1～3)得られた支持体A～Dに、以下の感光液を塗布し、150℃のオーブンで1分乾燥後、乾燥膜厚が2.0g/m²のポ

ジ型感赤外線感光性組成物層を有するポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0153】

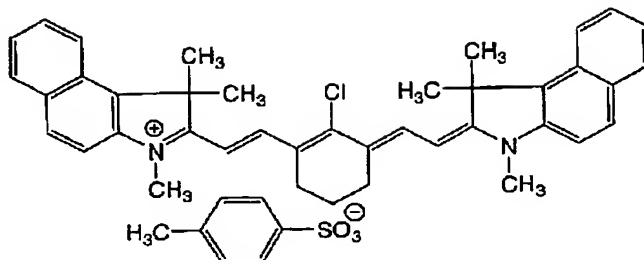
〔感光液〕

・ m、p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量7300、未反応クレゾール0.4質量%含有)	表1に記載の量
・ 表1に記載の高分子化合物	表1に記載の量
・ 下記赤外線吸収剤 (シアニン染料A)	0.02g
・ 下記赤外線吸収剤 (シアニン染料B)	0.02g
・ 2,4,6-トリス(ヘキシルオキシ)ベンゼンジアゾニウム-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホネート	0.01g
・ p-tert-ブチルエンスルホン酸	0.002g
・ シクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸無水物	0.06g
・ ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g

- ・メチルエチルケトン 15 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7 g

【0154】

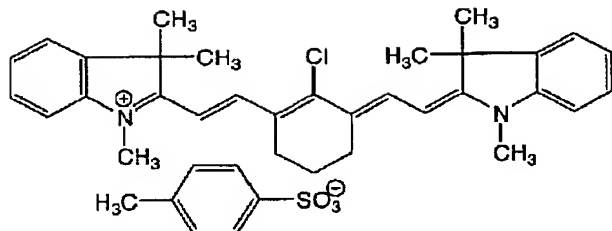
【化31】



シアニン染料A

【0155】

【化32】

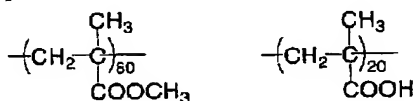


シアニン染料B

【0156】比較例2で用いた高分子化合物（AP-C）を以下に示す。

【0157】

【化33】



AP-C(Mw 24,000)

<アルカリ現像液A組成>

- ・SiO₂・K₂O (K₂O/SiO₂=1/1 (モル比)) 4.0質量%
- ・クエン酸 0.5質量%
- ・ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量1,000) 0.5質量%
- ・水 95.0質量%

<アルカリ現像液B組成>

- ・Dソルビット 2.5質量%
- ・水酸化ナトリウム 0.85質量%
- ・ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量1,000) 0.5質量%
- ・水 96.15質量%

【0160】〔耐刷性の評価〕上記現像ラチチュード評価と同様の方法で、画像部が溶出されず、かつ、現像不

【0158】〔現像ラチチュードの評価〕得られた感光性平版印刷版をCreo社製Trendsetterにて光束強度9W、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、下記A組成及びB組成のアルカリ現像液の水の量を変更することにより、希釈率を変えて電導度を変化させたものを仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低いものの差を現像ラチチュードとして評価した。その結果を表1に示す。

【0159】

良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行なえる現像液の電導度に於いて得られた平版印刷版

を、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のDIC-GEOS(N)墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたを目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。結果を表1に示す。

【0161】〔バーニング処理後の耐刷性の評価〕上記耐刷性の評価同様に現像して得られた平版印刷版の版面を、富士写真フイルム(株)製のバーニング整面液BC-3で拭いた後、約240℃で7分間、バーニング処理を行った。その後、水洗し、富士写真フイルム(株)製ガムG.U-7を水で体積を2倍に希釈した液で版面を処理した。その後、耐刷性の評価同様に、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のDIC-GEOS(N)墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたを目視で認められた時点の印刷枚数により、バーニング処理後の耐刷性を評価した。結果を表1に示す。

【0162】〔網点再現性の評価〕得られた平版印刷版原版を、Creo社製Trendsetter3244にて、出力9W、ドラム回転数150rpmにて、解像度175lpiの条件で50%の網点画像を露光した。次いで、前記アルカリ現像液Aを仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間は22秒で現像した。現像した平版印刷版の網点面積率を、X-Rite分光濃度計528を用いて測定し、下記に示す評価基準により評価した。結果を表1に示す。

—評価基準—

- A 網点面積率48～52%
- B 網点面積率45～47%、53～55%
- C 網点面積率45%未満、56%以上

【0163】

【表1】

	支持体	クレゾール ノボラック量 (g)	高分子化合物		現像ラチチュード (mS/cm)		耐刷性(万枚)		網点再現性
			化合物	添加量 (g)	現像液 A	現像液 B	バーニング なし	バーニング あり	
実施例1	A	0.92	AP-3	0.08	5	6	16	35	A
実施例2	B	0.90	AP-4	0.10	6	7	14	36	A
実施例3	C	0.90	AP-4	0.10	6	7	15	35	A
実施例4	D	0.93	AP-5	0.07	6	6	16	34	A
実施例5	C	0.91	AP-3	0.09	6	7	16	35	A
実施例6	C	0.90	AP-5	0.10	6	7	15	39	A
実施例7	B	0.92	AP-6	0.08	6	7	17	31	A
実施例8	B	0.94	AP-10	0.06	5	6	18	32	A
実施例9	B	0.94	AP-12	0.06	5	6	17	31	A
実施例10	B	0.97	AP-1	0.03	5	5	18	38	B
比較例1	B	1.00	—	0.00	1	2	13	25	B
比較例2	B	0.90	AP-C	0.10	2	2	11	19	B
比較例3	C	1.00	—	0.00	1	1	12	25	C

【0164】表1に示されるように、本発明の樹脂組成物を記録層に用いた平版印刷版は、シリケート系、非シリケート系いずれの現像液を用いた場合も、現像ラチチュードに優れていることがわかった。また、耐刷性、網点再現性についても優れていることがわかった。

【0165】(実施例11及び12)得られた支持体Bに、実施例1～10と同様に前記下塗り液を塗布した後、下記組成の下層用塗布液を、ウェット塗布量が19ml/m²のワイヤーバーで塗布して塗布量を1.0g

〔下層用塗布液〕

- ・N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドと、2.133g
メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体
(モル比37:33:30、重量平均分子量6.5万)
- ・シアニン染料A(前記構造) 0.109g
- ・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン 0.126g
- ・シクロヘキサンジカルボン酸無水物 0.100g
- ・ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール 0.090g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.008g

／m²としたのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥した。得られた下塗り支持体Bに、下記組成の画像記録層(上層)用塗布液を、ウェット塗布量が7.5ml/m²のワイヤーバーで塗布を行い総塗布量を1.2g/m²とした。塗布後、乾燥オーブンで、140℃で70秒間の乾燥を行いポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0166】

- ・エチルバイオレットの対アニオンを
6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの 0.100 g
- ・3-メトキシ-4-ジアゾフェニルアミン 0.03 g
ヘキサフルオロホスフェート（熱分解性化合物）
- ・フッ素系界面活性剤 0.035 g
（メガファックF-176、大日本インキ工業（株）社製）
- ・メチルエチルケトン 26.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・N、N-ジメチルアセトアミド 13.8 g

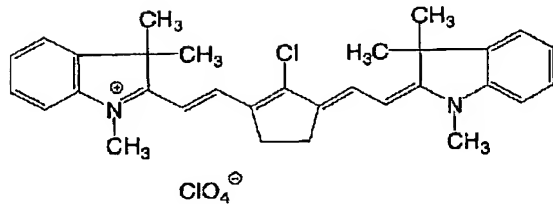
【0167】

〔画像記録層（上層）用塗布液〕

- ・表2に記載の高分子化合物 表2に記載の量
- ・クレゾールノボラック樹脂 表2に記載の量
（PR-54046、住友ベークライト（株）製）
- ・シアニン染料C（下記構造） 0.010 g
- ・テトラブチルアンモニウムブロミド 0.030 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.035 g
（メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 40.2 g

【0168】

【化34】



シアニン染料C

【0169】〔現像ラチチュードの評価〕得られた平版印刷版原版に対し、実施例1～10と同様の方法により露光及び現像を行い、現像ラチチュードを評価した。結果を表2に示す。

【0170】〔耐刷性の評価〕得られた平版印刷版原版について、実施例1～10と同様に平版印刷版を得たのち、耐刷性を評価した。結果を表2に示す。

【0171】

【表2】

	クレゾール ノボラック量 (g)	高分子化合物		現像ラチチュード (mS/cm)		耐刷性 (万枚)
		化合物	添加量 (g)	現像液 A	現像液 B	
実施例11	0.32	AP-3	0.03	8	9	18
実施例12	0.33	AP-5	0.02	8	8	19

【0172】表2に示されるように、本発明の樹脂組成物を記録層に用いた平版印刷版は、記録層が重層構造をとる場合においても現像ラチチュード及び耐刷性に優れており、このように下層を設けることで、特に現像ラチチュードが向上することがわかった。

【0173】

【発明の効果】本発明によれば、ポジ型平版印刷版原版における記録層に有用な、皮膜形成性及び皮膜強度に優れた樹脂組成物を提供することができる。また、本発明樹脂組成物が適用されたポジ型平版印刷版は、現像ラチチュード、耐刷性、及び網点再現性に優れる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年5月29日（2002.5.29）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】本発明において、好適に用いることのできる一般式（a）で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-133969公報の段落番号【0017】～【0019】、特開2002-40638公報の段落番号【0012】～

[0038]、特開 2002-23360 公報の段落番号 [0012] ～ [0023] に記載されたものを挙げることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 芹川 健
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
真フィルム株式会社内
(72)発明者 土屋 光正
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真
真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA13 AB03 AC08 AD03
BF08 CC11 FA17
2H096 AA06 BA11 EA04 EA23 GA08
4J002 AA03X AA05X AA06X AA07X
BH02W EE026 EL086 EN056
EU026 EU136 EV306 EV326
EV346 EZ006 FD096 GP03

THIS PAGE BLANK (USPTO)